

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-206594

(43)Date of publication of application : 18.08.1989

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

H05B 33/10

(21)Application number : 62-260203

(71)Applicant : KOMATSU LTD

(22)Date of filing : 14.10.1987

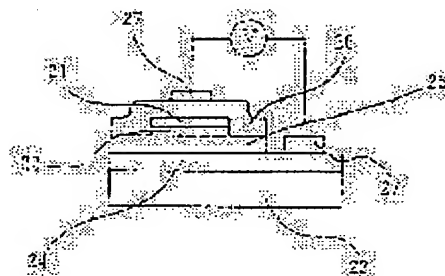
(72)Inventor : TANDA SATOSHI
WATABE TAKETO
NIRE TAKASHI

(54) FILM TYPE EL ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To have a film type EL element which provides high brightness and high efficiency with a low drive voltage by furnishing a buffer layer between a light emitting layer and a base plate.

CONSTITUTION: A clear electrode consisting of a SnO₂ layer is formed on a glass base plate 23, and then a dielectric layer 25 consisting of an oxide tantalum layer is formed. Using an evaporation device, Zn and S are put in respective crucibles, and after setting of vapor pressure in a vacuum container, the two crucibles are independently temp. controlled so that the light emitting layer to be formed will be in stoichiometrical composition, followed by addition of Zn, S, evaporation, and proper setting of the base plate temp., and thereby a buffer layer 22 consisting of Zn, S columnar multi-crystals in uniform distribution is educated. Then Ca, S, Eu are put in respective crucibles, and a light emitting layer 21 consisting of uniformly distributed CaS columnar multi-crystals of light emission center impurities Eu is educated by similar method. Further a dielectric layer 26 consisting of an oxide tantalum layer is formed, and finally an Al film is formed and patterned by photolithographic etching method to form a back face electrode 27. Thus a film type EL element is accomplished.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-206594

⑬ Int. Cl.⁴

H 05 B 33/14
33/10

識別記号

庁内整理番号

7254-3K
7254-3K

⑭ 公開 平成1年(1989)8月18日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 薄膜EL素子およびその製造方法

⑯ 特 願 昭62-260203

⑰ 出 願 昭62(1987)10月14日

⑱ 発 明 者 丹 田 聡 神奈川県大磯町国府本郷8-2

⑲ 発 明 者 渡 部 武 人 神奈川県伊勢原市板戸920

⑳ 発 明 者 楡 孝 神奈川県平塚市中原3-18-11

㉑ 出 願 人 株式会社小松製作所 東京都港区赤坂2丁目3番6号

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜EL素子およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 発光層が柱状多結晶材料から構成され、かつ発光層はⅡ-V族化合物に発光中心を構成する元素又は化合物を添加した材料からなる柱状多結晶の薄膜EL素子において、発光層と基板の間にバッファ層を設けたことを特徴とする薄膜EL素子。

(2) 前記発光層は硫化カルシウム(CaS)にユウロビウム(Eu)を添加してなる柱状多結晶から成り、バッファ層は硫化亜鉛(ZnS)より成る特許請求の範囲第(1)項記載の薄膜EL素子。

(3) 透明電極と誘電体層と発光層と、背圧電極とを具えた薄膜EL素子の製造方法において、発光層の形成工程が、発光層の母材あるいは母材の構成元素と発光中心不純物とを夫々別の蒸

発源すなわち多元から蒸発せしめ、基板上に設けたバッファ層上で結合させる多元蒸着工程であることを特徴とする薄膜EL素子の製造方法。

(4) 前記多元蒸着工程は 10^{-3} Torr乃至 10^{-6} Torrの真空中で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第(4)項記載の薄膜EL素子の製造方法。

(5) 前記多元蒸発工程は、カルシウム(Ca)又は硫化カルシウム(CaS)とイオウ(S)とユウロビウム(Eu)又は硫化ユウロビウム(BuS)とからなる蒸発源から組み合わされて、CaS:Eu発光層を形成する工程であることを特徴とする特許請求の範囲第(5)項記載の薄膜EL素子の製造方法。

(6) 前記多元蒸着工程は前記蒸着源がストロンチウム(Sr)又は硫化ストロンチウム(SrS)とイオウ(S)とフッ化セリウム(CeF₃)および塩化カリウム(KCl)とからなる蒸発源から組み合わせられて、SrS:Ce, K発光層を形成する工程であることを特徴とする特

許請求の範囲第(3)項記載の薄膜EL素子の製造方法。

3. 発明の名称

(産業上の利用分野)

本発明は、薄膜EL(エレクトロ・ルミネッセンス)素子に係り、特に、高輝度・低電圧駆動の薄膜EL素子に関する。

(従来技術およびその問題点)

輝度の面で問題が多く、照明用光源としての開発を断然せざるを得なかった。硫化亜鉛(ZnS)系蛍光体粉末を用いた分散型EL素子に代わって、薄膜蛍光体層を用いた薄膜型EL素子が高輝度を得られることから近年注目されてきている。

薄膜EL素子は、発光層が透明な薄膜で構成されていて、外部から入射する光および発光層内部で発光した光が散乱されてハレーションやにじみを生じることが少なく、鮮明でコントラストが高いことから、車両への搭載用、コンピュータ端末等の表示装置あるいは照明用として

脚光を浴びている。

例えば、マンガン(Mn)を、 ZnS 中の発光中心として用いた薄膜EL素子の基本構造は透光性の基板上に、酸化錫(SnO_2)層等からなる透明電極と、第1の誘電体層と、母材を ZnS 、発光中心不純物を Mn とした結晶薄膜すなわち $ZnS:Mn$ 薄膜からなる発光層と、第2の誘電体層、アルミニウム(Al)層等からなる背面電極とが順次積層せしめられた2重誘電体構造をなしている(第10図)。

そして、発光の過程は、以下に示す如くである。前記透明電極と前記背面電極との間に電圧を印加すると、発光層内に誘起された電界によって界面単位にトラップされていた電子が引き出されて加速され十分なエネルギーを得、この電子が Mn (発光中心)の軌道電子に衝突しこれを励起する。そしてこの励起された発光中心が基底状態に戻る際に発光を行なう。

従来、このような薄膜EL素子では、通常上述を除き $ZnS:Mn$ 等の発光層の形成に際し、

電子ビーム蒸着法が用いられていた(特公昭53-10358号公報、特公昭54-8080号公報参照)。

これは、第8図に示す如く、真空槽1内で、 ZnS と0.1~1%のマンガン(Mn)とを混ぜ合せ焼結せしめて形成されるペレット2を電子銃3からの電子ビーム4で照射することにより該ペレットを加熱せしめ、蒸発させてこれを基板5上に堆積させるものである。

この方法によると、発光層の母材の蒸気圧、母材を構成する元祖の蒸気圧、並びに発光中心不純物の蒸気圧(例えば $PZnS$ 、 PZn 、 PS 、 PMn)が大きく異なる($PZnS < PMn < PZn < PS$)ため、蒸発の仕方が均一でなかったり、一旦基板に付着した元素が再蒸発したりすることにより、成膜される発光層の母材が化学量論的組成からずれ、結晶性が悪くなったり発光中心不純物の分布が不均一となる等の不都合があった(なお、 $PZnS$ 、 PMn 、 PZn 、 PS は夫々 ZnS 、 Mn 、 Zn 、 S の

蒸気圧を示すものとする)。

従って、電子ビーム蒸着法によって、成膜された発光層は第9図に示す如く、粒状の多結晶構造あるいは成長の初期段階に小さな結晶粒がたくさんできる、いわゆるデッドレイヤーが存在する構造であった。

このような発光層を用いた薄膜EL素子では、外部から印加された電界によって加速される発光層中の電子Eが発光中心不純物Imに衝突して発光に寄与する前に結晶粒界面Bによって散乱されるため、外部から印加された電界が有効に発光に寄与しない。

従って、かかる構造の薄膜EL素子では、実用に供し得る程度の輝度(20fL/cm²)を得ためには200V程度の高い電圧が必要であった。

本発明は、前記実情に鑑みてなされたもので、高輝度、低電圧駆動の薄膜EL素子を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

そこで本発明では、発光層に柱状多結晶薄膜を用いるようにしている。

また、発光層の形成に際しては、発光層の母材あるいは母材の構成元素と発光中心不純物とを夫々別の蒸発源すなわち多元から蒸発せしめ、基板上的バッファ層上で結合させる、いわば多元蒸着法を用いるようにしている。

(作用)

すなわち、第1図に示す如く、柱状多結晶を発光層として用いることにより、外部から電界を加えると発光層中の電子Eが加速され、発光中心不純物1mに衝突し、有効に発光する。

バッファ層の形成に際しては第2図に示すごとく、例えば $10^{-2} \sim 10^{-1}$ 程度の真空度に設定された真空槽11内に、バッファ層の構成元素(Zn, S, ZnS)を別々のルツボ12, 13(ZnSの時是一个のルツボで良い)に入れ、各々を独立に温度コントロールしつつ加熱し、形成されたバッファ層が化学量論的組成になるよう各々の蒸発量を制限することにより均

質Aの蒸気圧 $P_{A,2}$ が $P_{A,2} > P_A$ となるように $T_2 > T_A$ とすることにより、 $P_{A,2} > P_0$ となり、A単体を蒸発させて基板上に付着させようとしても基板上にはほとんど付着しない。

このとき、他物質Bと前記物質Aとの化合物ABの温度 T_2 における蒸気圧 $P_{A,B,2}$ が $P_{A,B,2} < P_0$ となるように T_2 を設定すれば、基板上に物質Bがあれば($P_{B,2} < P_0$ とする)基板上で物質Aと物質Bとが反応し、化合物結晶ABが成長していく。このとき基板上に存在する元素B(あるいはA)と飛来してきた元素A(あるいはB)とが結合するとき、最もポテンシャルの低い位置に元素がおさまるため、結果的にある結晶面だけが成長していき柱状結晶をなすように成膜していく。

この結晶面の成長において、基板上に多元蒸着法による柱状結晶の硫化亜鉛を蒸着させ、その上に発光層を多元蒸着法により蒸着させるため、発光層の柱状結晶化が容易に行なわれる。

(実施例)

(3) 一な柱状結晶を基板14に析出する。

次に発光層の形成に際しては、バッファ層と同様に第3図に示すごとく $10^{-2} \sim 10^{-1}$ 程度の真空度に設定された真空槽19内に、発光層の母材であるCaSの構成元素と発光中心不純物Eu(例えばCaとSとEu)を別々のルツボ15, 16, 17に入れ、各々を独立に温度コントロールしつつ加熱し、形成された発光層が化学量論的組成になるように各々の蒸発量を制御することによって、発光中心不純物の分布が均一な柱状結晶をバッファ層18上に析出せしめることができる。

これは、次に示すような成長過程をたどることによる。

例えば物質Aと物質Bを別々のルツボに入れ、独立した蒸発源とした多元蒸着法により基板上に物質ABを形成する場合を想定する。

ある温度 T_A における物質Aの蒸気圧を P_A とすると、真空槽内の真空度(圧力) P_0 が $P_0 < P_A$ であるとき、基板温度 T_2 を T_A における物

以下、本発明の実施例について、図面を参照しつつ詳細に説明する。

この薄膜EL素子は、第4図に示す如く、二重誘電体構造をなすもので発光層21を、母材としてのCaS中に、発光中心不純物としての1.0%のEuを含有せしめた膜厚5000Åの柱状多結晶構造の薄膜層(以下CaS:1.0%Euというように表現するものとする)にし、ZnSより成るバッファ層22の上に蒸着するよう構成している。

すなわち、厚さ1mmの透光性のガラス基板23上に膜厚0.3μmの酸化錫(SnO₂)層等からなる透明電極24、膜厚0.5μmから酸化タンタル(Ta₂O₅)層からなる第1の誘電体層25、前記バッファ層22、前記発光層21、膜厚0.5μmの酸化タンタル(Ta₂O₅)層からなる第2の誘電体層26、膜厚0.5μmのアルミニウム薄膜からなる背面電極27とが順次積層せしめられて構成されている。

次に、本発明実施例の薄膜EL素子の製造方

(4)

法について説明する。

まず、第5図(ハ)に示す如く、透光性のガラス基板23上に、スパッタリング法によりSnO₂層からなる透明電極24を形成する。

次いで、第5図(ハ)に示す如く、スパッタリング法により酸化タンタル層からなる第1の誘電体層25を形成する。

続いて、第5図に示したような蒸着装置を使用し、Zn、Sを夫々別のルツボに入れ、真空槽内の蒸気圧を 10^{-3} Torrに設定した後、2つのルツボを、形成される発光層が化学量論的組成となるように独立に温度コントロールしながら前記Zn、Sを加熱蒸発せしめると共に、該ガラス基板の温度T₁を100～1000℃の適切な範囲に設定することにより、均一に分布するZnS柱状多結晶からなるバッファ層22が析出する(第5図(ハ))。

次に発光層21は第3図に示したような蒸着装置を使用し、Ca、S、Euを夫々別のルツボに入れ、真空槽内の蒸気圧を 10^{-3} Torr

に設定した後、3つのルツボを、形成される発光層が化学量論的組成となるように独立に温度コントロールしながら前記Ca、S、Euを加熱蒸発せしめると共に、バッファ層を蒸着した該ガラス基板の温度T₂を100～1000℃の適切な範囲に設定することにより、発光中心不純物Euの均一に分布するCaS柱状多結晶からなる発光層21が析出する(第5図(ハ))。

更に、第5図(ハ)に示す如く、スパッタリング法により、酸化タンタル層からなる第2の誘電体層26を形成する。

そして最後に、第5図(ハ)に示す如く、真空蒸着法により、アルミニウム薄膜を成膜した後、フォトリソエッチング法によりパターンニングし背面電極27を形成する。

このようにして形成された薄膜EL素子の発光層は、第6図(ハ)にそのX線回折の結果を示す如く、極めて結晶性の良いものとなっている。比較のために、従来の電子ビーム蒸着法によって形成したCaS:Eu層(発光層)のX線回

折の結果を第6図(ハ)に示す。これらの比較からも明らかなように、本発明の方法によって形成した発光層は結晶性のより良いものとなっていることがわかる。

また、この薄膜EL素子は、透明電極と背面電極との間に交番電界を加えることによって駆動されるが、その電圧-輝度特性曲線aを従来例の薄膜EL素子の電圧-輝度特性曲線bと共に第7図に示す。これらの比較からも、本発明の薄膜EL素子は、従来例の薄膜EL素子の約1/2の電圧で同一の輝度を得ることができ、低電圧で高輝度特性を有するものであることがわかる。

さらに電圧-発光効率曲線(α)を従来例の薄膜EL素子の電圧-発光効率曲線(β)と共に第7図に示す。これらの比較からも、本発明の薄膜EL素子は、従来例の薄膜EL素子の約2倍の発光効率を得ることが出来る。

このように、本発明実施例の薄膜EL素子によれば、約20lm/l(フットランパート)

の輝度を得るのに約100V以下の低電圧でよく、極めて実用的なものとなっている。

なお、実施例については、CaS:Eu薄膜を発光層に用いた場合について説明したが、これに限定されることなく、母材をSrSとして、発光中心不純物のみをフッ化セリウム(CeF₃)塩化カリウム(K)等で置き換えたSrS:0.1～1CeF₃、SrS:0.1～1%Eu等の柱状多結晶でもよいことはいうまでもない。

また、実施例においては、CaS:Euの柱状多結晶薄膜を成膜するのに、夫々Ca、S、Euの入った3つのルツボを蒸着源として用いたが、CaS、S、Euの3つあるいは、CaS、S、EuSの3つあるいは、Ca、S、CaS、Eu等、適宜調整可能である。

加えて、この薄膜EL素子は、表示装置以外にも照明用として、光記録媒体への信号の書き込み、読み出し、消去用の光源としても使用可能である。

(発明の効果)

以上述べたように本発明の薄膜EL素子によれば、発光層を複数の蒸発源を独立的に温度コントロールしつつ蒸着せしめた柱状多結晶で構成し、かつ基板層と発光層の間にバッファ層を入れたため低い駆動電圧で高輝度、高効率を得られるという優れた効果がある。

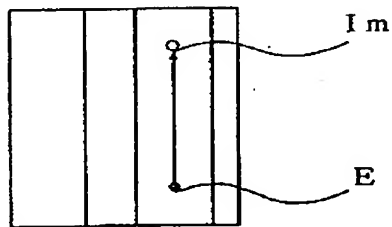
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の薄膜EL素子の発光層の結晶構造を示す図。第2図は本発明に基づくバッファ層の形成方法の原理図。第3図は本発明に基づく発光層の形成方法の原理図。第4図は本発明実施例の薄膜EL素子を示す図。第5図(a)乃至(f)は同素子の製造工程図。第6図(a)および(b)は夫々、本発明および従来例の薄膜EL素子の発光層のX線回折の結果を示す図。第7図は本発明および従来例の薄膜EL素子の電圧-輝度特性の比較図。第8図(a)および(b)は本発明および従来例の薄膜EL素子の電圧-発光効率の比較図。第9図は従来例の薄膜EL素子の発光層の形成方法の原理を示す図。第10図は従来

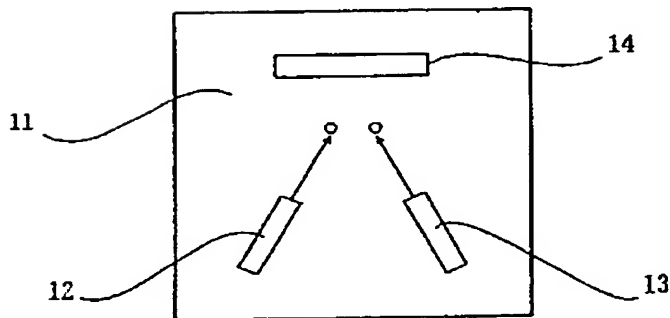
(5) 例の発光層の結晶構造を示す図。第11図は従来例の薄膜EL素子を示す図である。

- | | |
|------------------------|------------|
| 1, 11, 18…真空層 | 2…ベレット |
| 3…電子銃 | 4…電子ビーム |
| 14…基板 | E…電子 |
| 1 m…発光中心不純物 | B…結晶粒界面 |
| 12, 13, 15, 16, 17…ルツボ | |
| 21…発光層 | 22…バッファ層 |
| 23…ガラス基板 | 24…透明電極 |
| 25…第1の誘電体層 | 26…第2の誘電体層 |
| 27…背面電極 | |

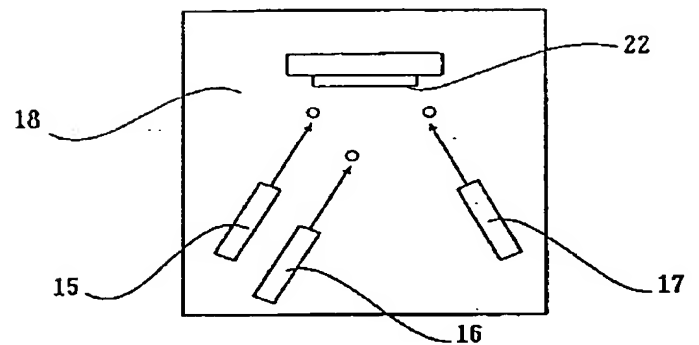
特許出願人 株式会社小松製作所
代理人 (弁理士) 岡田 和 喜



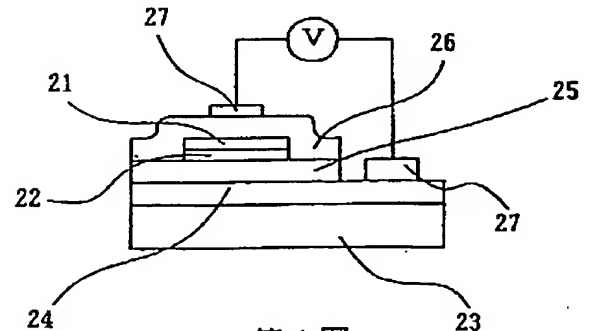
第1図



第2図

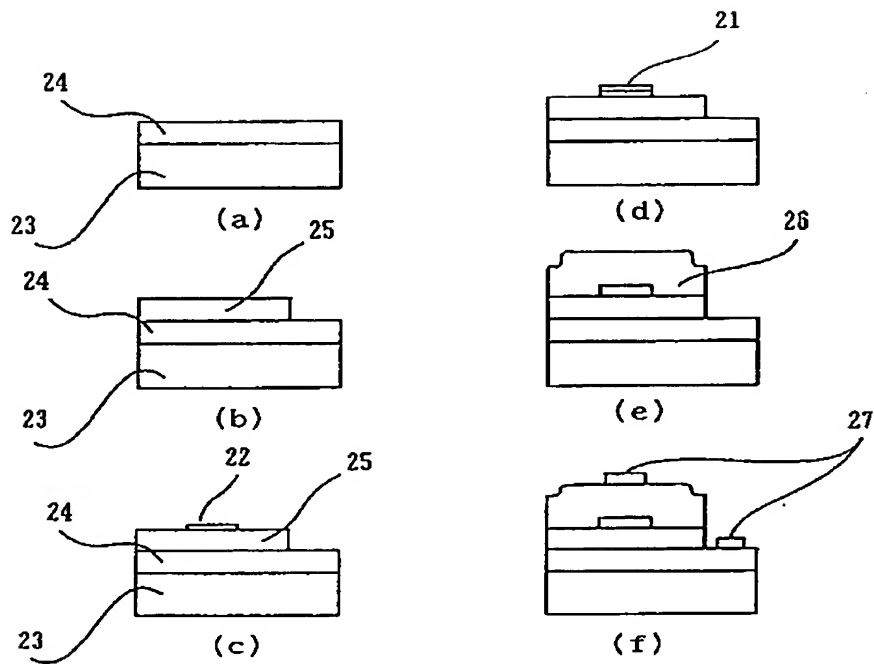


第3図



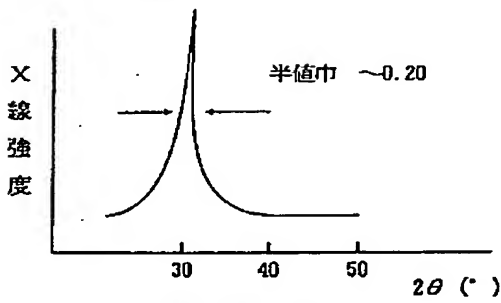
第4図

(6)



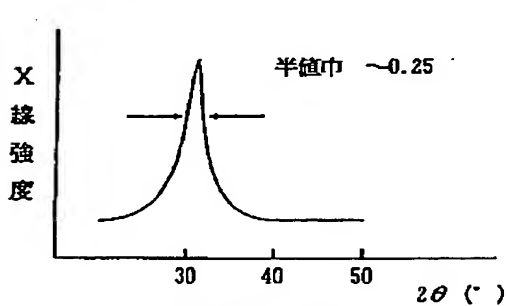
第5図

本提案の発光層の結晶性

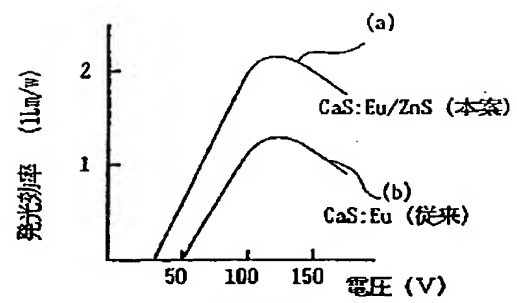


第6図 (a)

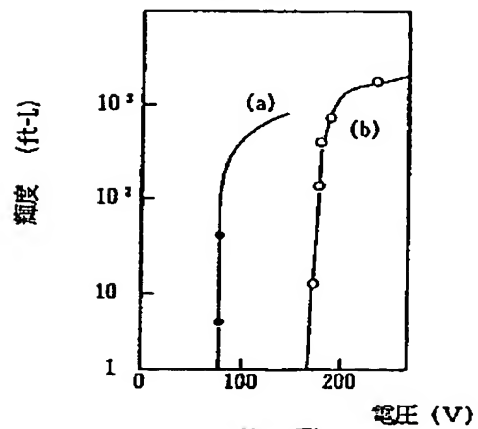
従来の結晶性



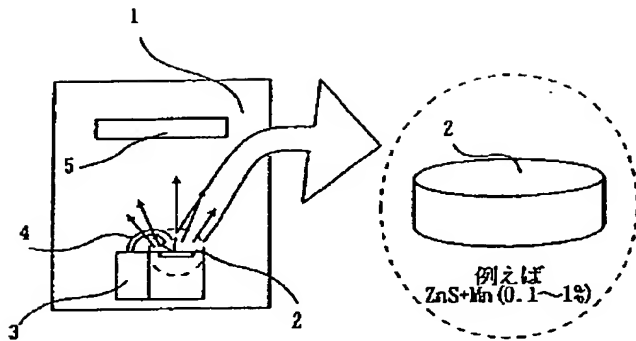
第6図 (b)



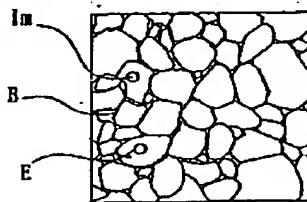
第7図



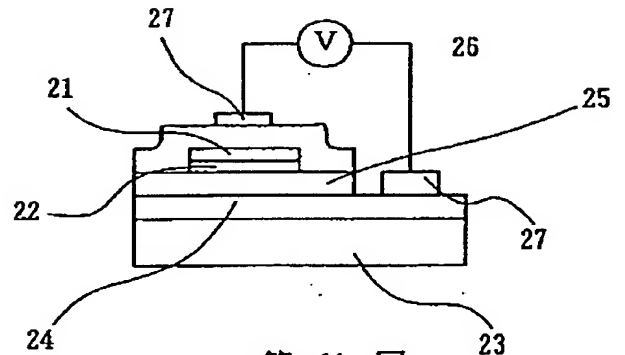
第8図



第9図



第10図



第11図

手続補正書 (方式)

昭和63年5月20日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第260203号

2. 発明の名称

薄膜Eし素子及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住 所 東京都港区赤坂二丁目3番6号
名 称 (123) 株式会社 小松製作所
代表者 田 中 正 雄

4. 代理人

住 所 東京都港区赤坂二丁目3番6号
株式会社 小松製作所内
氏 名 (8211) 弁理士 岡 田 和 喜
電話(03)584-7111 (代表)

5. 補正命令の日付(発送日)

昭和63年4月26日

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

3頁3行目の「3. 発明の名称」の記載を「3. 発明の詳細な説明」と補正する。

手続補正書 (方式)

平成 1 年 3 月 31 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 昭和62年特許願第260203号

2. 発明の名称

薄膜Eし素子およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所(居所) 東京都港区赤坂2丁目3番6号
フリガナ コマツ
氏名(名称) (123) 株式会社 小松製作所
代表者 田 中 正 雄
電話(03)584-7111 (代)

4. 補正命令の日付(発送日)

平成 1 年 3 月 7 日

5. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄

6. 補正の内容

(15) 頁の17行から19行を次の通りに補正する。

「第8図(a)および(b)は本発明および従来例の薄膜Eし素子の電圧-発光効率の比較図を「第8図は本発明(a)および従来例(b)の薄膜Eし素子の電圧-発光効率の比較図」に補正する。